

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 584/2011
(22) Anmeldetag: 26.04.2011
(43) Veröffentlicht am: 15.11.2012

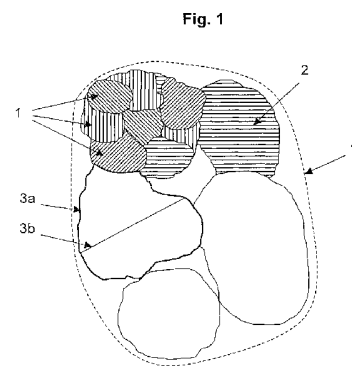
(51) Int. Cl. : **C01B 31/34** (2006.01)
C22C 29/08 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2009051888 A1

(73) Patentanmelder:
WOLFRAM BERGBAU UND HÜTTEN AG
8543 ST.MARTIN I. S. (AT)

(54) **DOTIERTES HEXAGONALES WOLFRAMCARBID UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wolframmonocarbidgepulver auf Basis eines, mit mindestens einem Übergangsmetall der 4. und/oder 5. und/oder 7. Übergangsgruppe, hexagonalen Wolframmonocarbids, dessen feine bzw. feinste Teilchen eine feine bzw. feinste Kristallitstruktur aufweisen. Dabei sind, dem jeweiligen Molprozentanteil des Übergangsmetalls bzw. der Summe der Übergangsmetalle entsprechend, Wolframatomme innerhalb der hexagonalen Kristallstruktur des Wolframmonocarbids durch Atome des/der eingesetzten Übergangsmetalle ersetzt, wodurch sich das dotierte hexagonale Wolframcarbidgepulver bildet. Die Erfindung betrifft insbesondere ein ganz gezielt zweistufiges Verfahren zur Herstellung von neuen dotierten hexagonalen Wolframcarbiden über $(W,Me)_2C$ zu $(W,Me)C$. (Fig. 2)



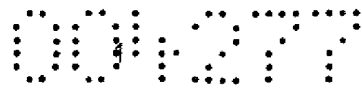


Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Wolframmonocarbidgepulver auf Basis eines, mit mindestens einem Übergangsmetall der 4. und/oder 5. und/oder 7. Übergangsgruppe, hexagonalen Wolframmonocarbids, dessen feine bzw. feinste Teilchen eine feine bzw. feinste Kristallitstruktur aufweisen.

Dabei sind, dem jeweiligen Molprozentanteil des Übergangsmetalls bzw. der Summe der Übergangsmetalle entsprechend, Wolframatom(e) innerhalb der hexagonalen Kristallstruktur des Wolframmonocarbids durch Atom(e) des/der eingesetzten Übergangsmetalle ersetzt, wodurch sich das dotierte hexagonale Wolframcarbidgepulver bildet.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein ganz gezielt zweistufiges Verfahren zur Herstellung von neuen dotierten hexagonalen Wolframcarbiden über $(W,Me)_2C$ zu $(W,Me)C$. (Fig. 2)



Zu Beginn sollen die Begriffsdefinitionen in Hinblick auf die Patentbeschreibung und die Patentansprüche gegeben werden:

Teilchen: Beschreibt einzelne Pulverstrukturen (Partikel), welche monokristallin oder polykristallin aufgebaut sein können.

Kristallit: Man unterscheidet monokristalline Teilchen (bestehen aus einem Kristallit) und polykristalline Teilchen (bestehen aus 2 oder mehreren Kristalliten die über Korngrenzen getrennt sind, Kristallit = Korn, Fig. 1).

Agglomeration: Zusammenfügen von feinen Teilchen durch Oberflächenkräfte zu größeren Pulverstrukturen.

Mittlere Teilchengröße: Mittlerer Durchmesser der Teilchen eines Pulvers, unter der Annahme, dass alle Teilchen kugelförmig und von gleicher Größe sind. Pulver können in ihrem Anlieferzustand oder nach einer Deagglomeration oder Mahlung analysiert werden. Eine Messmethode zur Ermittlung der mittleren Teilchengröße ist der Fisher Sub sieve Sizer (Teilchengrößenmesssystem).

Teilchengrößenverteilung: Zu vorgegebenen Werten (Größenintervalle) eines Teilchenmerkmals werden die Mengenanteile bestimmt. Daraus erhält man eine Mengenverteilung des betreffenden Merkmals.

Teilchen/Kristallitwachstum: Beschreibt einerseits die Erhöhung der mittleren Teilchengröße durch Wachstumsprozesse, andererseits auch das Wachstum der Kristallite, die ein Teilchen aufbauen.

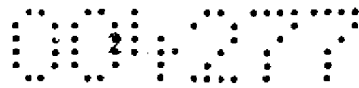
Zur näheren Erläuterung der oben angeführten Begriffe wird auf die Fig. 1 verwiesen.

Das dortige Schema zeigt einen Kristallit 1, ein monokristallines Teilchen 2, ein polykristallines Teilchen 3a mit Kristallitgrenze 3b und das Agglomerat 4.

Beschreibung:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Wolframcarbid, das bei hohen Karburierungstemperaturen innerhalb kurzer Reaktionszeiten hergestellt werden kann und entgegen der Erwartung auch bei hohen Reaktionstemperaturen zu keiner oder in nur ganz geringem Ausmaß zu einer Teilchen/Kristallitgrößenerhöhung neigt.

Es ist bekannt, dass in einem mit Chrom dotierten Wolframcarbid das Chrom bei der Karburierung bei hohen Temperaturen teilchen- und kristallitwachstumshemmend wirkt. Zusätzlich soll es laut A. Kleiner: Hartstoff- und Metallpulver mit nanokristallinen Verstärkungsphasen, Technische Universität Wien, Diss., 2006 zu einem kornfeinenden



Effekt beim Hartmetallsintern kommen. Der teilchen- und kristallitwachstumshemmende Effekt bei der Carburierung beruht auf der hohen Löslichkeit des Chroms im Wolframsubcarbide, W_2C und auf der geringen Löslichkeit des Cr im hexagonalen Wolframmonocarbide, WC: Das Dotierungselement Cr wird zunächst im Subcarbide gelöst, diffundiert jedoch dann bei der weiteren Karburierung zum Monocarbide wieder aus dem Gitter. Dadurch scheidet sich das Chrom an entstehenden Kristallitgrenzen, vermutlich als $(Cr,W)_3C_2$ (=orthorhombisch) oder als $(W,Cr)_2C$ (=hexagonal) aus und es entstehen Carbide-Pulver, die aus polykristallinen Teilchen bestehen (sogenannte „Brombeeren“). In der Publikation von A. Bock und B. Zeiler: Production and characterization of ultrafine WC powders, Plansee Seminar, 2001 konnte mittels TEM und EDX nachgewiesen werden, dass das Chrom in den polykristallinen WC-Teilchen bevorzugt an den WC/WC-Kristallitgrenzen vorliegt.

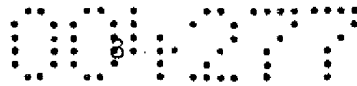
In der EP 808912 B2 (Allied Materials) ist die Methode zur Kornfeinung (Ausbildung polykristalliner Teilchen) näher beschrieben. Hier wird Wolfram-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 7 μm mit einem chromhaltigen Pulver und Ruß vermischt und anschließend auf 1200 bis 1700 °C erhitzt. Die mittlere Teilchengröße des Wolfram-Ausgangspulvers spielt gemäß dieser Schrift eine entscheidende Rolle. Übersteigt sie 7 μm , so reicht die Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms nicht aus, um bis in die Mitte der Teilchen einzudiffundieren. Dies führt in der Folge zu einem inhomogenen Hartmetallgefüge. Sind die Teilchen hingegen kleiner als 1 μm , kommt es zu einer ungleichmäßigen Diffusion des Chroms in das Wolfram und während der Temperaturbehandlung zu einem Zusammensintern der W- Teilchen sowie einem außergewöhnlichen Wachstum.

Bei zu hohen Konzentrationen kommt es zur Überschreitung der Cr-Löslichkeit im Hartmetall, wodurch sich chromreiche Phasen bilden, die festigkeitsvermindernd wirken.

In der Arbeit von Z. Tukör: Chromdotierung von Wolframcarbiden, Technische Universität Wien, Diss., 2009 wurde jedoch gezeigt, dass die Teilchengröße des Wolfram-Pulvers auch unterhalb 1 μm sowie $>7\mu m$ liegen kann und nicht, wie soeben beschrieben, zwischen 1 und 7 μm liegen muss, um ein homogenes Hartmetallgefüge zu erhalten. Um lokalem Teilchen- und Kristallitwachstum vorzubeugen, ist es wichtig, vor der Karburierung das Chrom möglichst gleichmäßig einzubringen.

A. Kleiner, siehe oben, versuchte dies, indem sie bereits vor der Reduktion des WO_3 -Pulvers zum W-Metall Chrom einbrachte. Dafür wurde das Oxidpulver mit einer chromhaltigen Lösung getränkt. Eine bessere Verteilung des Chroms wurde von A. M. Adorjan [18] durch Sprühtrocknen einer chromhaltigen Ammoniumwolframatlösung erzielt.

Der EP 1420076 A1 ist eine Hartmetalllegierung zu entnehmen, welche 5 bis 50 % einer metallischen Binderphase mit Co, Ni und Fe als Hauptkomponente und **0 (Null!)** bis



40 Vol.-% einer kubischen Kristallverbindung aufweist, welche zumindest ein Carbid und/oder ein Nitrid einer Verbindung, ausgewählt aus den Metallen der Gruppen IVB, VB, und VIB des PSE, Rest Wolframcarbid (WC) enthält, wobei zumindest ein Element aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn und Re in dem Kristall des hexagonalen WC in fester Lösung in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge WC vorliegt.

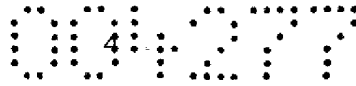
Die mit den verschiedenen Elementen dotierten WC-Pulver sollen zu Hartmetalllegierungen führen, welche sich durch erhöhte(n) Härte, Zähigkeit, Hitzebeständigkeit, Korrosions- und Oxidationswiderstand auszeichnen.

Die Herstellung der in den Hartmetalllegierungen eingesetzten dotierten WC-Pulver erfolgt gemäß dieser EP-A1 in einem bloß einstufigen Produktionsprozess durch Karburierung von, die genannten Metalle enthaltenden, Verbindungen.

Es wurde gefunden, dass sich in einem einstufigen Verfahren zur Herstellung von mit Übergangsgruppenmetallen dotiertem Wolframcarbid eine feste Lösung der entsprechenden Carbide im hexagonalen dotierten WC-Kristall ohne zusätzliches Auftreten von störenden kubischen Phasen der Übergangsmetallcarbide nicht erreichen lässt.

Es ist also der im Anspruch 1 der EP-A1 mit **0 (Null)** % angegebene Anteil an kubischen Übergangsmetallcarbiden neben der hexagonalen Phase des dotierten WC nicht zu erreichen.

Von den bekannten Untersuchungen und Herstellungsprozessen von mit den in Rede stehenden Übergangsmetallen dotiertem Wolframcarbid und deren Ergebnis ausgehend, wurde versucht, von den einzigen bisher bekannten Dotierungselementen aus der 6. Gruppe der Übergangsmetalle (Cr und Mo) – von deren Misch-Carbiden bekannt war, dass sie im hexagonalen WC fest löslich sind – wegzukommen und durch Dotierung mit Elementen der benachbarten Übergangsmetallgruppen zu Wolframcarbidpulvern zu gelangen, die bei hohen Reaktionstemperaturen und dadurch ganz wesentlich verkürzten Reaktionszeiten zu dotierten WC-Pulvern führen, die sich durch besonders geringe Kristallitgrößen sowie mittlere Teilchengrößen und durch besonders geringes Teilchen/Kristallitwachstum bei hohen Temperaturen auszeichnen. Die geringeren Kristallitgrößen und geringeren mittleren Teilchengrößen ersparen insbesondere die hohen Kosten der Mahlung der äußerst harten Carbide, was im Hinblick auf den hohen Verschleiß der Mahlwerkzeuge von Vorteil ist. Weiters können die Eigenschaften des Hartmetalls durch die Steuerung der Kristallitgröße, der mittleren Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung des Carbidpulvers positiv beeinflusst werden. Das betrifft zum Beispiel neue Kombinationen von Härte und Zähigkeit.



Es soll also in kurzer Zeit und ohne aufwendige Nachbearbeitung ein Wolframcarbidpulver hergestellt werden, das sich für die Herstellung und Ausrüstung verschiedenster Hartmetallwerkzeuge durch Sintern eignet, und wobei die dabei bekannte unerwünschte Teilchen/Kristallitvergrößerung hintangehalten ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein neues Carbid-Pulver mit feiner- bzw. feinsten Kristallit- und mittlerer Teilchengröße, auf Basis eines stöchiometrischen Wolframmonocarbids (Atomverhältnis von W : C = 1 : 1), welches mit einem Übergangsmetall dotiert wurde.

Dieses Carbidpulver ist dadurch gekennzeichnet,

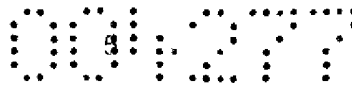
- dass es aus einem, ein hexagonales Kristallsystem aufweisenden Wolframmonocarbid besteht, welches mit mindestens einem Metall der 4. und/oder 5. und/oder 7. (ausgenommen Tc) Gruppe der Übergangsmetalle bzw. des 18-Gruppen-Periodensystems dotiert ist,
- wobei - dem jeweiligen Molprozent-Anteil des Übergangsmetalls bzw. der Summe der Übergangsmetalle entsprechend - einzelne Wolfram-Atome innerhalb des hexagonalen Kristallgitters des stöchiometrischen Wolframmonocarbids durch Atome zumindest eines der Metalle der oben genannten Übergangsmetall-Gruppen ersetzt sind.

Es ist, wie gefunden wurde, ganz wichtig, dass das Dotierungsmetall aus den in Rede stehenden Übergangsmetallgruppen praktisch nicht, z.B. als kubisches Carbid neben dem eine hexagonale Kristallstruktur aufweisenden Wolframcarbid, beispielsweise an den WC-Kristallitgrenzen vorliegt, sondern dass es in die hexagonale Kristallstruktur des WC an Stelle der Wolfram-Atome echt eingebaut, also im dotierten hexagonalen (W,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] fest gelöst ist.

Gemäß Anspruch 2 kann vorgesehen sein, dass das WC-Pulver aus, mindestens mit einem Metall der 4. und/oder 5. und/oder 7. (ausgenommen Tc) Gruppe der Übergangsmetalle und zusätzlich Chrom und/oder Molybdän dotierten Wolframmonocarbid [(W,Cr,Mo,Me)C, (W,Mo,Me)C, (W,Cr,Me)C, Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] besteht.

Dem Anspruch 3 ist weiters zu entnehmen, dass es besonders günstig ist, wenn das das Pulver bildende hexagonale dotierte Wolframcarbid₁ (W,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re], zu insgesamt 0,1 bis 3 Mol-%, jeweils bezogen auf WC, durch Zugabe (Dotierung) von zumindest einem der in Anspruch 1 genannten oder von der jeweiligen Summe der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle dotiert ist.

Weiters hat es sich, insbesondere im Hinblick auf die zu erzielende geringe Kristallit- und geringe mittlere Teilchengröße als vorteilhaft erwiesen, wenn, wie gemäß Anspruch 4 vorgesehen, das das Wolframcarbidpulver bildende hexagonale dotierte Wolframcarbid, (W,Cr,Mo,Me)₂C, (W,Mo,Me)₂C, (W,Cr,Me)₂C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta,



Mn, Re], zu insgesamt 0,1 bis 3 Mol-%, jeweils bezogen auf WC, durch Zugabe (Dotierung) von zumindest einem der in Anspruch 1 genannten oder mit der jeweiligen Summe der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle, jeweils plus Chrom und/oder Molybdän dotiert ist.

Eine weitere Ausbildungsform der Erfindung gemäß Anspruch 5 sieht vor, dass das neue Wolframcarbide-Pulver bis zu 1 Gew% kubische Carbidephasen der Elemente der im Anspruch 1 genannten 4., 5., 6. und 7. Gruppe der Übergangsmetalle bzw. des 18-Gruppen-Periodensystems enthält.

Weiters sieht der Anspruch 6 vor, dass die Gitterparameter a und c des dotierten hexagonalen Wolframcarbids, in dem die in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Elemente gelöst vorliegen, im Bereich

Gitterparameter a : 2,902 Å bis 2,911 Å

Gitterparameter c : 2,830 Å bis 2,843 Å

insbesondere im Bereich

Gitterparameter a : 2,903 Å bis 2,910 Å

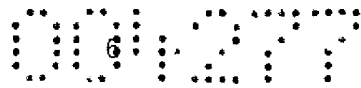
Gitterparameter c : 2,832 Å bis 2,840 Å

liegen.

Ein weiterer ganz wesentlicher Gegenstand der Erfindung ist das neue Verfahren zur Herstellung des, wie oben beschriebenen Übergangsgruppenmetall-dotierten Wolframcarbids.

Hierzu soll auf die bisher übliche, also konventionelle Karburierung des Wolframs zu Wolframcarbide kurz eingegangen werden:

Dieselbe erfolgt durch Zumischen von hochreinem Ruß und Erhitzen auf 1300 °C bis 1700 °C unter Wasserstoffatmosphäre. Dabei kommt es an sich zur intermediären Bildung eines Vorproduktes W_2C , das jedoch bei Vorhandensein von genügend Kohlenstoff gleich zum WC weiter umgesetzt wird. Es ist deshalb wichtig, den Kohlenstoff gut mit dem Wolfram zu vermischen, um die Transportwege innerhalb des W möglichst gering zu halten. Die Wasserstoffatmosphäre bewirkt einen Konzentrationsausgleich des Kohlenstoffs über weitere Bereiche, da geringe Mengen Kohlenwasserstoff entstehen, die dort, wo wenig Kohlenstoff vorliegt, zu Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt werden, wie aus Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds, Kluwer Academic, 1999 hervorgeht.



Die mittlere Teilchengröße und die Teilchengrößenverteilung des eingesetzten Wolframpulvers sind letztlich für die Kristallit- und mittlere Teilchengröße des Wolframcarbids bestimmend. Je geringer die mittlere Teilchengröße des Wolframs, umso geringere Karburierungstemperaturen sind notwendig, um WC mit kleiner Kristallitgröße und kleiner mittlerer Teilchengröße zu erhalten.

A. Bock, W.D. Schubert und B. Lux: Grain/Particle growth of ultrafine WC during W – Powder carburization, Vienna University of Technology, 1997 untersuchten im Bereich von 900 °C bis 1900 °C die Karburierung ultrafeiner Wolframpulver. Dabei konnte festgestellt werden, dass es bei Erhöhung der Karburierungstemperatur von 900 °C auf 1500 °C zu einer Erhöhung der mittleren Teilchengröße von z.B. 0,1 µm auf 0,2 µm (BET) kam. Beim Erhöhen der Karburierungstemperaturen von 1500 °C auf 1900 °C kam es allerdings zu einem deutlichen Teilchenwachstum von bis zu 3,5 µm.

Eine Karburierung ultrafeiner Wolfram-Metallpulver (0,1 µm – 0,5 µm) bei tieferen Temperaturen (1200 bis 1500 °C) scheint deshalb von Vorteil zu sein. Allerdings treten dabei andere Phänomene auf:

Die WC-Kristallite haben einen hohen Anteil an kristallographischen Defekten, die für eine hohe Reaktivität beim Sintern des Hartmetalls sorgen können.

Die Reaktionszeit, um stöchiometrisches WC zu erhalten, erhöht sich von 1,5h bei 1200 °C auf 7h bei 900 °C.

Bei geringen Karburierungstemperaturen muss hochreaktiver Kohlenstoff verwendet werden (Flammruß: BET = 74 m²/g) anstelle von Standard Ruß (BET = 7-10 m²/g).

Die mittlere Teilchengröße kann durch Verringern der Karburierungstemperatur nur bis zu einem Grenzwert verringert werden, der einer gerechneten BET-Teilchengröße von etwa 90 nm entspricht.

Es wurde, wie weiter oben kurz ausgeführt, nun gefunden, dass die oben genannten Nachteile niedriger Karburierungstemperaturen umgangen werden können, wenn beispielsweise durch Zugabe von Ti, V oder Ta, unter Beibehaltung geringer Kristallitgröße und geringer mittlerer Teilchengröße des WC, bei hohen Temperaturen karburiert wird. Diese Zusätze, die üblicherweise als „Kornwachstumshemmer“ beim Sintern eines Hartmetalls zugesetzt werden, wirken auch schon bei der Karburierung des Wolframs zum Wolframsubcarbidge und müssen somit im nächsten Schritt nicht eingebracht werden. Es ist wichtig, dass die Zusätze über das gesamte Pulver gleichmäßig verteilt werden, da angenommen wird, dass sie die Oberflächenspannung des WC beeinflussen und/oder die Kristallitgrenzenwanderung verlangsamen, das Ausheilen der Kristallitgrenzen vermindern und die Koaleszenz der Teilchen verhindern, wodurch sie während des Karburierens wirksam teilchen/kristallitwachstumshemmend wirken.

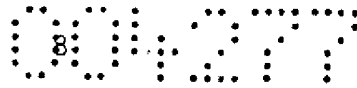


Es wurde gefunden, dass sich eine echte Lösung von Übergangsmetallen der oben definierten Gruppen im hexagonalen Wolframcarbid (WC) ohne Ausscheidung von z.B. kubischen Phasen der Dotierungsmetallcarbide durch einen Zweistufenprozess erreichen lässt, indem ganz gezielt zuerst ein dotiertes Wolframsubcarbid, $(W,Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re], hergestellt wird, welches danach in der 2. Stufe zum dotierten Wolframmonocarbide $(W,Me)C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird.

Demgemäß besteht ein ganz wesentlicher weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemäß Anspruch 7 in einem neuen Verfahren zur Herstellung eines fein- bzw. feinstkristallinen feine und feinste Teilchen aufweisenden, mit mindestens einem Übergangsmetall dotierten, Wolframcarbid-Pulvers, wie es oben in seinen Varianten beschrieben ist.

Das neue Verfahren zur Herstellung von fein- bzw. feinstkristallinem dotiertem Wolframmonocarbide (WC) mit feinen bzw. feinsten Teilchen ist dadurch gekennzeichnet,

- dass - in einer ersten Stufe - ein Gemisch von Wolframmetall-Pulver mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Graphit und dem Pulver mindestens einer Verbindung, insbesondere eines Oxides der oben genannten Übergangsmetalle 1 bis 20 Stunden, insbesondere 2 bis 5 Stunden, lang vermahlen und/oder vermischt und bei Temperaturen im Bereich von 1300 bis 1900 °C, vorzugsweise bei 1450 bis 1700 °C, in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, zu dem mit dem (den) jeweiligen Übergangsmetall(en) dotierten Subcarbid $(W,Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird,
- dass - in einer Zwischenstufe - das so erhaltene dotierte Wolframsubcarbid $(W,Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] gebrochen und/oder deagglomert wird, und
- dass - in einer zweiten Stufe - das erhaltene Pulver des dotierten Wolframsubcarbids $(W,Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Graphit - vorzugsweise in einer für die Herstellung des dotierten Wolframmonocarbids stöchiometrisch nötigen Menge (Atomverhältnis $(W+Me) : C = 1 : 1$, mit Me = zumindest eines der Metalle der oben genannten Übergangsmetallgruppen) - 1 bis 20 Stunden, insbesondere 2 bis 5 Stunden vermahlen und/oder vermischt und in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, bei, vorzugsweise einer, Temperatur innerhalb eines Bereiches zwischen 1400 und 2300 °C, insbesondere von 1500 bis 1950°C, zu dem mit dem (den) jeweiligen Übergangsmetall(en) dotierten Wolframmonocarbide $(W,Me)C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird,
- wonach das so erhaltene dotierte Wolframmonocarbide $(W,Me)C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] gebrochen und/oder gemahlen und/oder gesiebt wird.



Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Dotierung mit Chrom und/oder Mo zusätzlich zu mindestens einem der beanspruchten Übergangsmetallen der 4., 5., und 7. Gruppe des PSE, wobei gemäß Anspruch 8 vorgesehen ist,

- dass – in einer ersten Stufe - ein Gemisch von Wolframmetall-Pulver mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Grafit und dem Pulvergemisch einer Verbindung, insbesondere eines Oxides des Chroms und/oder Molybdän mit mindestens einer Verbindung, insbesondere einem Oxid eines der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle 1 bis 20, insbesondere 2 bis 5 h, lang vermahlen und/oder vermischt und bei, vorzugsweise einer Temperatur im Bereich von 1300 bis 1900 °C, insbesondere bei 1450 bis 1700 °C, in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, zu dem mit dem Gemisch von Chrom und/oder Molybdän und dem zumindest einen Übergangsmetall dotierten Wolframsubcarbid $(W,Cr,Mo,Me)_2C$, $(W,Mo,Me)_2C$, $(W,Cr,Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird,

- dass - in einer Zwischenstufe - das so erhaltene dotierte Wolframsubcarbid $(W,Cr,Mo,Me)_2C$, $(W,Mo,Me)_2C$, $(W,Cr,Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] gebrochen und/oder deagglomert wird, und

- dass - in einer zweiten Stufe - das erhaltene Pulver des dotierten Wolframsubcarbids $(W,Cr,Mo,Me)_2C$, $(W,Mo,Me)_2C$, $(W,Cr,Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Grafit - vorzugsweise in einer für die Herstellung des dotierten Wolframmonocarbids stöchiometrisch nötigen Menge (Atomverhältnis $(W+Me) : C = 1 : 1$, mit Me = zumindest eines der Metalle der oben genannten Übergangsmetallgruppen) – 1 bis 20, insbesondere 2 bis 5 h, lang vermahlen und/oder vermischt und in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, bei, vorzugsweise einer Temperatur innerhalb eines Bereiches zwischen 1400 und 2300°C, insbesondere von 1500 bis 1950°C, zu dem mit dem (den) jeweiligen Übergangsmetall(en) dotierten stöchiometrischen Wolframmonocarbids $(W,Cr,Mo,Me)C$, $(W,Mo,Me)C$, $(W,Cr,Me)C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird,

- wonach das so erhaltene dotierte Wolframmonocarbids $(W,Cr,Mo,Me)C$, $(W,Mo,Me)C$, $(W,Cr,Me)C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] gebrochen und/oder gemahlen und/oder gesiebt wird.

Vorteilhaft ist es, wenn, wie gemäß Anspruch 9, dafür gesorgt wird, dass das Wolfram-Metallpulver mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich zwischen 0,5 und 10 µm (FSSS im Anlieferzustand), vorzugsweise von 0,50 bis 1,0 µm (FSSS im Anlieferzustand), eingesetzt wird.

In analoger Weise ist es von Vorteil, wenn der Kohlenstoff-Ruß und/oder der Grafit mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 1 µm (FSSS im Anlieferzustand) eingesetzt wird.



Nicht zuletzt hat es sich als günstig erwiesen, wenn die Verbindung(en), insbesondere das Oxid (die Oxide) des (der) zur Dotierung vorgesehenen Übergangsmetalle(s) mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 1 μm (FSSS im Anlieferzustand) eingesetzt wird (werden).

Beispiele:

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher:

Beispiel 1: Dieses Beispiel zeigt die Eigenschaften von **nicht dotiertem** Wolframcarbid (WC), das bei drei verschiedenen Temperaturen aus Wolframsubcarbid (W_2C) hergestellt worden ist.

a) Herstellung von Wolframsubcarbid (W_2C):

9683,7 g Wolframmetallpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,66 μm (FSSS im Anlieferzustand) wurde mit

316,3 g Kohlenstoffruss mit einer mittleren Teilchengröße von < 1 μm in einer Mahltrommel mit

Mahlkugeln für 2 bis 5 Stunden gemischt, um durch Karburierung bei 1630 °C im Wasserstoffstrom das Subcarbid (W_2C) zu erhalten.

Das so hergestellte Produkt wurde gebrochen und in einer Kugelmühle deagglomert.

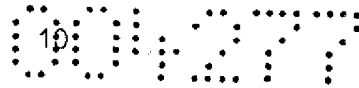
b) Herstellung von Wolframcarbid (WC) aus Wolframsubcarbid (W_2C):

Anschließend wurde das Pulver mit der Menge an Kohlenstoffruß versetzt, die nötig ist, um in einem weiteren Karburierungsschritt stöchiometrisches hexagonales Wolframcarbid (WC) herzustellen.

Nach der Zugabe wurde 2 bis 5 Stunden in einer Kugelmühle gemischt und die Karburierung wurde bei drei unterschiedlichen Temperaturen (1450 °C, 1630 °C, 1950 °C) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Karburierungs- temperatur	Gitterparameter [Å]		Teilchengröße (FSSS deagglomert) [μm]	Gesamtkohlenstoff [%]
	a	c		
1450 °C	2,906961 (± 48)	2,838334 (± 66)	1,32	6,26
1630 °C	2,907419 (± 54)	2,838513 (± 72)	1,81	6,18
1950 °C	2,907007 (± 60)	2,838258 (± 72)	3,43	6,14

Die Ergebnisse zeigen zwar hinsichtlich der Gitterparameter a und c praktisch wenig Veränderung, weiters ein leichtes Absinken des Gesamtkohlenstoffgehalts, jedoch eine wesentliche Erhöhung der mittleren Teilchengröße (FSSS deagglomert) um etwa das 2,5-fache innerhalb eines Karburierungstemperaturbereiches zwischen 1450 und



1950 °C, wobei die mittlere Teilchengröße schon bei der niedrigen Karburierungstemperatur von 1450 °C relativ hoch, also bei 1,32 µm (FSSS deagglomert) liegt. Bei 1950 °C sind die Teilchen bereits zusammengesintert und bilden feste Agglomerate die aus Kristalliten mit einer Größe von etwa 3 bis 5 µm bestehen (siehe Fig. 2a).

Die folgenden Beispiele zeigen die Eigenschaften bzw. Eigenschaftsänderungen von mit einem Metall aus der **4., 5. und 7. Übergangsmetall-Gruppe** dotiertem Wolframcarbid (WC):

Beispiel 2:

Dotierung von WC mit einem Übergangsmetall der 4. Gruppe

a) Herstellung von mit Titan dotiertem W_2C :

Wolframmetallpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,66 µm (FSSS im Anlieferungszustand) wurde mit Kohlenstoffruss mit einer mittleren Teilchengröße von < 1 µm und Titandioxid (TiO_2) mit einer mittleren Teilchengröße von < 1 µm gemischt.

Dabei wurden 362,1 g TiO_2 mit 9599,4 g W (Metallpulver) und 362,1 g C (Russ) für 2 bis 5 Stunden in einer Mahltrommel mit Mahlkugeln ermischt.

Danach erfolgte die Karburierung zum dotierten Wolframsubcarbid $(W,Ti)_2C$ bei 1630 °C im Wasserstoffstrom. Das erhaltene Produkt wurde gebrochen und in einer Kugelmühle deagglomert.

b) Herstellung von mit Titan dotiertem WC

Das gemäß a) gefertigte $(W,Ti)_2C$ -Pulver wurde anschließend mit so viel Kohlenstoffruß versetzt, dass während eines weiteren Karburierungsschritts ein stöchiometrisches hexagonales dotiertes Wolframcarbid $(W,Ti)C$ entsteht, in dem Titan gelöst vorliegt.

Das Pulvergemisch wurde abermals in einer Mahltrommel mit Mahlkugeln für 2 bis 5 Stunden homogenisiert und die Karburierung bei **1450 °C** im Wasserstoffstrom durchgeführt. Nach dem Brechen, Mahlen und Sieben des Produkts sind die Gitterparameter folgende:

a: 2,907149 (±99) Å

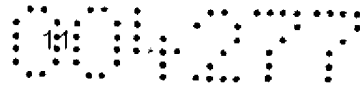
c: 2,838490 (±132) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **0,95 µm**, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,32 w%.

Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei **1630 °C** durchgeführt, sind die Gitterparameter folgende:

a: 2,907434 (±75) Å

c: 2,838461 (±96) Å



Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **1,07 μm** , der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,30 w%.

Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei **1950 °C** durchgeführt sind die Gitterparameter folgende:

- a: 2,907127 (± 48) Å
- c: 2,837986 (± 66) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **1,34 μm** , der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,28 w%.

Die Ergebnisse zeigen bei im Wesentlichen gleichbleibenden Kohlenstoffgehalt, und bei im Wesentlichen gleichbleibenden Gitterparametern a und c, ausgehend von einer gegenüber undotierten WC um mehr als ein Viertel geringeren mittleren Teilchengröße des Ti-dotierten WC bei einer Karburierungstemperatur von 1450 °C einen nur geringen Anstieg der Teilchengröße bloß um etwa ein Drittel im Temperaturbereich von 1450°C bis 1950 °C. Auch bei 1950 °C sind die sehr feinen, einzeln vorliegenden Teilchen noch immer fein polykristallin aufgebaut, wobei die Kristallitgröße unter 1 μm liegt (siehe Fig. 2b).

Beispiel 3:

Dotierung von WC mit einem Übergangsmetall der **5. Gruppe**:

a) Herstellung von mit Tantal dotiertem W_2C :

Wolframmetallpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,66 μm (FSSS im Anlieferungszustand) wurde mit Kohlenstoffruß mit einer mittleren Teilchengröße von < 1 μm und Tantaloxid (Ta_2O_5) mit einer mittleren Teilchengröße von < 1 μm gemischt.

Dabei wurden 662,85 g Ta_2O_5 mit 17.832,5 g W (Metallpulver) und 690 g C (Russ) für 2 bis 5 Stunden in einer Mahltrommel mit Mahlkugeln innig vermischt.

Danach erfolgte die Karburierung zum Wolframsubcarbide ($\text{W,Ta})_2\text{C}$ bei 1630 °C im Wasserstoffstrom. Das Produkt wurde gebrochen und in einer Kugelmühle deagglomert.

b) Herstellung von mit Tantal dotiertem WC:

Das gemäß a) gefertigte ($\text{W,Ta})_2\text{C}$ -Pulver wurde anschließend mit so viel Kohlenstoffruß versetzt, dass während eines weiteren Karburierungsschritts ein stöchiometrisches hexagonales dotiertes Wolframcarbide ($\text{W,Ta})\text{C}$ entsteht, in dem Tantal gelöst vorliegt. Das Pulvergemisch wurde abermals in einer Mahltrommel mit Mahlkugeln für 2 bis 5 Stunden homogenisiert und die Karburierung bei **1450 °C** im Wasserstoffstrom durchgeführt. Nach dem Brechen, Mahlen und Sieben des Produkts sind die Gitterparameter folgende:

- a: 2,908764 (± 75) Å

c: 2,839832 (± 96) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **1,17 µm**, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,15 w%.

Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei **1630 °C** durchgeführt, sind die Gitterparameter folgende:

a: 2,908826 (± 60) Å

c: 2,839195 (± 81) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **1,25 µm**, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,18 w%.

Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei **1950 °C** durchgeführt, sind die Gitterparameter folgende:

a: 2,910473 (± 63) Å

c: 2,840489 (± 87) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **1,7 µm**, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,22 w%.

Bei im Wesentlichen gleichbleibenden Kohlenstoffgehalten liegt auch hier die mittlere Teilchengröße des Ta-dotierten WC bei einer Karburierungstemperatur von 1450 °C unter jener von undotiertem WC und steigt bis zu einer Temperatur von 1950 °C um etwa die Hälfte an. Die Teilchen sind bei 1950 °C sehr fein und feinst polykristallin aufgebaut (Kristallitgröße < 1 µm). Die Gitterparameter a und c sind gegenüber dem undotierten WC-Pulver zu höheren Werten verschoben.

Beispiel 4:

a) Herstellung von mit Vanadium dotiertem W_2C :

Wolframmetallpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,66 µm (FSSS im Anlieferzustand) wurde mit Kohlenstoffruß mit einer mittleren Teilchengröße von < 1 µm und Vanadiumpentoxid (V_2O_5) mit einer mittleren Teilchengröße von < 1 µm gemischt.

Dabei wurden 146,8 g V_2O_5 mit 9594,7 g W (Metallpulver) und 371,6 g C (Russ) für 2 bis 5 Stunden in einer Mahltrommel mit Mahlkugeln innig vermischt.

Danach erfolgte die Karburierung zum Wolframsubcarbide (W,V)₂C bei 1630 °C im Wasserstoffstrom. Das Produkt wurde gebrochen und in einer Kugelmühle deagglomert.

b) Herstellung von mit Vanadium dotiertem WC:

Das gemäß a) gefertigte (W,V)₂C-Pulver wurde anschließend mit so viel Kohlenstoffruß versetzt, dass während eines weiteren Karburierungsschritts ein stöchiometrisches hexagonales dotierte Wolframcarbide (W,V)C entsteht, in dem Vanadium gelöst vorliegt. Das Pulvergemisch wurde abermals in einer Mahltrommel mit

Mahlkugeln für 2 bis 5 Stunden homogenisiert und die Karburierung bei **1450 °C** im Wasserstoffstrom durchgeführt.

Nach dem Brechen, Mahlen und Sieben des Produkts sind die Gitterparameter folgende:

- a: 2,904736 (± 90) Å
- c: 2,835908 (± 117) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **1,18 µm**, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,27 w%.

Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei **1630 °C** durchgeführt sind die Gitterparameter folgende:

- a: 2,905341 (± 66) Å
- c: 2,835610 (± 87) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **1,18 µm**, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,30 w%.

Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei **1950 °C** durchgeführt sind die Gitterparameter folgende:

- a: 2,905896 (± 42) Å
- c: 2,835866 (± 57) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **1,48 µm**, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,29 w%.

Auch dieses Beispiel zeigt im Wesentlichen gleichbleibende Kohlenstoffgehalte bei Karburierungstemperaturen von 1450 °C bis 1950 °C und die mittlere Teilchengröße liegt bei 1450 °C unterhalb jener von undotiertem WC und steigt bis 1950 °C bloß um etwa ein Viertel an. Auch die bei einer Karburierungstemperatur von 1950 °C hergestellten Pulver bestehen aus sehr feinen, polykristallinen Teilchen. Die Kristallitgröße liegt dabei unter 1 µm (siehe Fig. 2c). Die Gitterparameter a und c sind gegenüber dem undotierten Wolframcarbidgepulver verkürzt.

Beispiel 5:

a) Herstellung von mit Rhenium dotiertem W_2C :

Wolframmetallpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,66 µm (FSSS im Anlieferungszustand) wurde mit Grafit mit einer mittleren Teilchengröße von 1-5 µm und Rheniumpulver (Re) gemischt.

Dabei wurden (1,5% Re) 147,1 g Re mit 9536,6 g W (Metallpulver) und 316,3 g C (synthetischer Grafit) für 2 bis 5 Stunden in einer Mahltrommel mit Mahlkugeln innig vermischt.

Danach erfolgte die Karburierung zum Wolframsubcarbide (W_2C) bei 1630 °C im Wasserstoffstrom. Das Produkt wurde gebrochen und in einer Kugelmühle deagglomert.

b) Herstellung von mit Rhenium dotiertem WC:

Das gemäß a) gefertigte $(W,Re)_2C$ -Pulver wurde anschließend mit so viel Kohlenstoffruß versetzt, dass während eines weiteren Karburierungsschritts ein stöchiometrisches hexagonales dotiertes Wolframcarbide $(W,Re)C$ entsteht, in dem Rhenium gelöst vorliegt. Das Pulvergemisch wurde abermals in einer Mahltrommel mit Mahlkugeln für 2 bis 5 Stunden homogenisiert und die Karburierung bei 1450 °C im Wasserstoffstrom durchgeführt.

a: 2,906920 (±52) Å

c: 2,838321 (±74) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei 1,27 µm, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,17 w%.

Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei 1630 °C durchgeführt, sind die Gitterparameter folgende:

a: 2,907399 (±39) Å

c: 2,838480 (±68) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei 1,74 µm, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,14 w%.

Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei 1950 °C durchgeführt sind die Gitterparameter folgende:

a: 2,906933 (±48) Å

c: 2,838225 (±76) Å

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei 3,15 µm, der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,18 w%.

Das folgende Beispiel zeigt die Ergebnisse der Herstellung von mit Vanadium (5. Gruppe) und Chrom (6. Gruppe) dotiertem WC:

Beispiel 6:

a) Herstellung von mit Vanadium plus Chrom dotiertem W_2C :

Wolframmetallpulver mit einer mittleren Teilchengröße von 0,66 µm (FSSS im Anlieferzustand) wurde mit Kohlenstoffruß mit einer mittleren Teilchengröße von < 1 µm, Vanadiumpentoxid (V_2O_5) und Chromoxid (Cr_2O_3) mit einer mittleren Teilchengröße von < 1 µm gemischt.

Dazu wurden 73,4 g V_2O_5 und 61,3 g Cr_2O_3 mit 9593,8 g W (Metallpulver) und 361,9 g C (Russ) für 2 bis 5 Stunden in einer Mahltrommel mit Mahlkugeln ermischt.

Danach erfolgte die Karburierung zum Wolframsubcarbide ($\text{W,Cr,V}_2\text{C}$) bei $1630\text{ }^\circ\text{C}$ im Wasserstoffstrom. Das Produkt wurde gebrochen und in einer Kugelmühle deagglomert.

b) Herstellung von mit Vanadium plus Chrom dotiertem WC:

Das gemäß a) gefertigte ($\text{W,Cr,V}_2\text{C}$)-Pulver wurde anschließend mit so viel Kohlenstoffruß versetzt, dass während eines weiteren Karburierungsschritts ein stöchiometrisches hexagonales dotiertes Wolframcarbide (W,Cr,V)C entsteht, in dem Vanadium und Chrom gelöst vorliegen. Das Pulvergemisch wurde abermals in einer Mahltrommel mit Mahlkugeln für 2 bis 5 Stunden homogenisiert und die Karburierung bei **$1450\text{ }^\circ\text{C}$** im Wasserstoffstrom durchgeführt. Nach dem Brechen, Mahlen und Sieben des Produkts sind die Gitterparameter folgende:

- a: $2,903943 (\pm 87)\text{ \AA}$
- c: $2,835421 (\pm 117)\text{ \AA}$

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **$1,31\text{ }\mu\text{m}$** , der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,27 w%.

Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei **$1630\text{ }^\circ\text{C}$** durchgeführt sind die Gitterparameter folgende:

- a: $2,904820 (\pm 63)\text{ \AA}$
- c: $2,835190 (\pm 81)\text{ \AA}$

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **$1,33\text{ }\mu\text{m}$** , der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,26 w%.

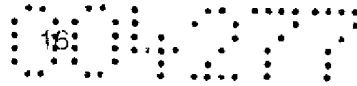
Wird die Karburierung zum hexagonalen WC bei **$1950\text{ }^\circ\text{C}$** durchgeführt sind die Gitterparameter wie folgt:

- a: $2,905563 (\pm 57)\text{ \AA}$
- c: $2,835787 (\pm 81)\text{ \AA}$

Die mittlere Teilchengröße (FSSS deagglomert) liegt bei **$1,47\text{ }\mu\text{m}$** , der Gesamtkohlenstoffgehalt bei 6,32 w%.

Bei diesem mit je einem Metall der 5. und der 6. Übergangsmetallgruppe dotierten Wolframcarbide zeigte sich bei im Wesentlichen gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt, dass dieses misch-dotierte WC bei der Karburierungstemperatur von $1450\text{ }^\circ\text{C}$ eine geringe mittlere Teilchengröße aufwies, die bis $1950\text{ }^\circ\text{C}$ kaum anstieg, und ist mit dem Wert von unter $1,5\text{ }\mu\text{m}$ sehr gering. Diese kleinen Teilchen bestehen wiederum aus Kristalliten deren Größe unter $1\text{ }\mu\text{m}$ liegt. Die Gitterparameter a und c des bei $1950\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Wolframcarbidepulvers sind gegenüber dem undotierten Pulver verkürzt.

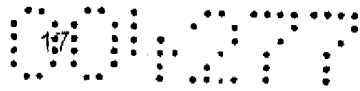
Allgemein kann gesagt werden, dass es mit zunehmender Temperatur zu immer stärker werdenden Unterschieden zwischen den undotierten und den dotierten Pulver kommt.



Während sich im undotierten Pulver zusammengesinterte Agglomerate bilden, die aus großen Kristalliten bestehen, wird bei dotierten Pulvern auch bei hohen Temperaturen nur eine geringe lockere (!) Agglomeration beobachtet und die feinen, das Pulver aufbauenden, Teilchen bestehen aus sehr feinen Kristalliten.

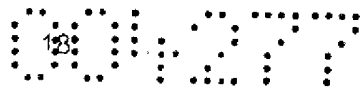
Die Erfindung wird anhand der Fig. 2a bis 2c näher erläutert:

Sie zeigen Kupferschliffaufnahmen (Rasterelektronenmikroskop – backscattered electrons (BSE)) der bei 1950 °C karburierten Monocarbide zur Darstellung des verminderten Teilchen- und Kristallwachstums durch die Dotierung, und zwar a) undotiert, b) Ti-dotiert und c) V-dotiert.



Patentansprüche:

1. Aus feinen bzw. feinsten Teilchen bestehendes Carbid-Pulver auf Basis eines mit einem oder mehreren Übergangsmetallen dotierten stöchiometrischen Wolframcarbids (Atomverhältnis von W : C = 1 : 1, Wolframmonocarbide, WC), dessen Teilchen eine feine bzw. feinste Kristallitstruktur aufweisen, welches dadurch gekennzeichnet ist,
 - dass es aus einem ein hexagonales Kristallsystem aufweisenden Wolframmonocarbide besteht, welches mit mindestens einem Metall der 4. und/oder 5. und/oder 7. (ausgenommen Tc) Gruppe der Übergangsmetalle bzw. des 18-Gruppen-Periodensystems dotiert ist,
 - wobei - dem jeweiligen Molprozent-Anteil des Übergangsmetalls bzw. der Summe der Übergangsmetalle entsprechend - einzelne Wolfram-Atome innerhalb des hexagonalen Kristallgitters des stöchiometrischen Wolframmonocarbids durch Atome zumindest eines der Metalle der oben genannten Übergangsmetall-Gruppen ersetzt sind.
2. Wolframcarbide-Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es aus, mindestens mit einem Metall der 4. und/oder 5. und/oder 7. (ausgenommen Tc) Gruppe der Übergangsmetalle und zusätzlich Chrom und/oder Molybdän dotierten hexagonalen Wolframmonocarbide [(W,Cr,Mo,Me)C, (W,Mo,Me)C, (W,Cr,Me)C, Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re]besteht.
3. Wolframcarbide-Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das es bildende hexagonale dotierte Wolframmonocarbide, (W,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re], zu insgesamt 0,1 bis 3 Mol-%, jeweils bezogen auf WC mit einem der oder mit der jeweiligen Summe der dort genannten Übergangsmetalle dotiert ist.
4. Wolframcarbide-Pulver nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das es bildende hexagonale dotierte Wolframcarbide, (W,Cr,Mo,Me)₂C, (W,Mo,Me)₂C, (W,Cr,Me)₂C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re], zu insgesamt 0,1 bis 3 Mol-%, jeweils bezogen auf WC, mit zumindest einem der in Anspruch 1 genannten oder mit der jeweiligen Summe der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle, jeweils plus Chrom und/oder Molybdän dotiert ist.
5. Wolframcarbide-Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es bis zu 1 Gew% kubische Carbidephasen der Elemente der im



Anspruch 1 genannten 4., 5., 6. und 7. Gruppe der Übergangsmetalle bzw. des 18-Gruppen-Periodensystems enthält.

6. Wolframcarbid-Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gitterparameter a und c des dotierten hexagonalen Wolframcarbids, in dem die in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Elemente gelöst vorliegen, im Bereich

Gitterparameter a : 2,902 Å bis 2,911 Å

Gitterparameter c : 2,830 Å bis 2,843 Å

insbesondere im Bereich

Gitterparameter a : 2,903 Å bis 2,910 Å

Gitterparameter c : 2,832 Å bis 2,840 Å

liegen.

7. Verfahren zur Herstellung eines aus feinen bzw. feinsten Teilchen bestehendes, mit mindestens einem Übergangsmetall dotierten Wolframcarbid-Pulvers, dessen Teilchen eine feine bzw. feinste Kristallitstruktur aufweisen, gemäß Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet,

- dass - in einer ersten Stufe - ein Gemisch von Wolframmetall-Pulver mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Graphit und dem Pulver mindestens einer Verbindung, insbesondere eines Oxides der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle 1 bis 20 Stunden, insbesondere 2 bis 5 Stunden, lang vermahlen und/oder vermischt und bei Temperaturen im Bereich von 1300 bis 1900 °C, vorzugsweise bei 1450 bis 1700 °C, in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, zu dem mit dem (den) jeweiligen Übergangsmetall(en) dotierten Wolframsubcarbid $(W, Me)_2C$ [$Me = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re$] karburiert wird,
- dass - in einer Zwischenstufe - das so erhaltene dotierte Wolframsubcarbid $(W, Me)_2C$ [$Me = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re$] gebrochen und/oder deagglomert wird, und
- dass - in einer zweiten Stufe - das erhaltene Pulver des dotierten Wolframsubcarbids $(W, Me)_2C$ [$Me = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re$] mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Graphit - vorzugsweise in einer für die Herstellung des dotierten Wolframmonocarbids stöchiometrisch nötigen Menge (Atomverhältnis $(W+Me) : C = 1 : 1$, mit $Me =$ zumindest eines der Metalle der oben genannten Übergangsmetallgruppen) - 1 bis 20 Stunden,

insbesondere 2 bis 5 Stunden vermahlen und/oder vermischt und in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, bei, vorzugsweise einer, Temperatur innerhalb eines Bereiches von 1400 bis 2300 °C, insbesondere von 1500 bis 1950°C, zu dem mit dem (den) jeweiligen Übergangsmetall(en) dotierten stöchiometrischen Wolframmonocarbide (W,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird,

- wonach das so erhaltene dotierte Wolframmonocarbide (W,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] gebrochen und/oder gemahlen und/oder gesiebt wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines aus feinen bzw. feinsten Teilchen bestehenden, mit einem Gemisch von Chrom und/oder Molybdän und mindestens einem der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle dotierten Wolframcarbide-Pulvers, dessen Teilchen eine feine bzw. feinste Kristallitstruktur aufweisen, gemäß Anspruch 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet,

- dass – in einer ersten Stufe - ein Gemisch von Wolframmetall-Pulver mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Grafit und dem Pulvergemisch einer Verbindung, insbesondere eines Oxides des Chroms und/oder Molybdäns mit mindestens einer Verbindung, insbesondere einem Oxid eines der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle 1 bis 20, insbesondere 2 bis 5 h, lang vermahlen und/oder vermischt und bei, vorzugsweise einer Temperatur im Bereich von 1300 bis 1900 °C, insbesondere bei 1450 bis 1700 °C, in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, zu dem mit dem Gemisch von Chrom und/oder Molybdän und dem zumindest einen Übergangsmetall dotierten Wolframsubcarbide (W,Cr,Mo,Me)₂C, (W,Cr,Me)₂C, (W,Mo,Me)₂C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird,

- dass - in einer Zwischenstufe - das so erhaltene dotierte Wolframsubcarbide (W,Cr,Mo,Me)₂C, (W,Cr,Me)₂C, (W,Mo,Me)₂C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] gebrochen und/oder deagglomert wird, und

- dass - in einer zweiten Stufe - das erhaltene Pulver des dotierten Wolframsubcarbids (W,Cr,Mo,Me)₂C, (W,Cr,Me)₂C, (W,Mo,Me)₂C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Grafit - vorzugsweise in einer für die Herstellung des dotierten Wolframmonocarbide stöchiometrisch nötigen Menge (Atomverhältnis (W+Me) : C = 1 : 1, mit Me = zumindest eines der Metalle der oben genannten Übergangsmetallgruppen plus Chrom und/oder Molybdän) - 1 bis 20, insbesondere 2 bis 5 h, lang vermahlen und/oder vermischt und in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, bei, vorzugsweise einer, Temperatur innerhalb eines Bereiches von 1400 bis 2300°C, insbesondere von 1500 bis 1950°C, zu dem mit dem (den) jeweiligen

Übergangsmetall(en) dotierten stöchiometrischen Wolframmonocarbide (W,Cr,Mo,Me)C, (W,Cr,Me)C, (W,Mo,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird,

- wonach das so erhaltene dotierte Wolframmonocarbide (W,Cr,Mo,Me)C, (W,Cr,Me)C, (W,Mo,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] gebrochen und/oder gemahlen und/oder gesiebt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Wolfram-Metallpulver mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich zwischen 0,5 und 10,0 µm (FSSS im Anlieferzustand), vorzugsweise von 0,50 bis 1,00 µm (FSSS im Anlieferzustand), eingesetzt wird.

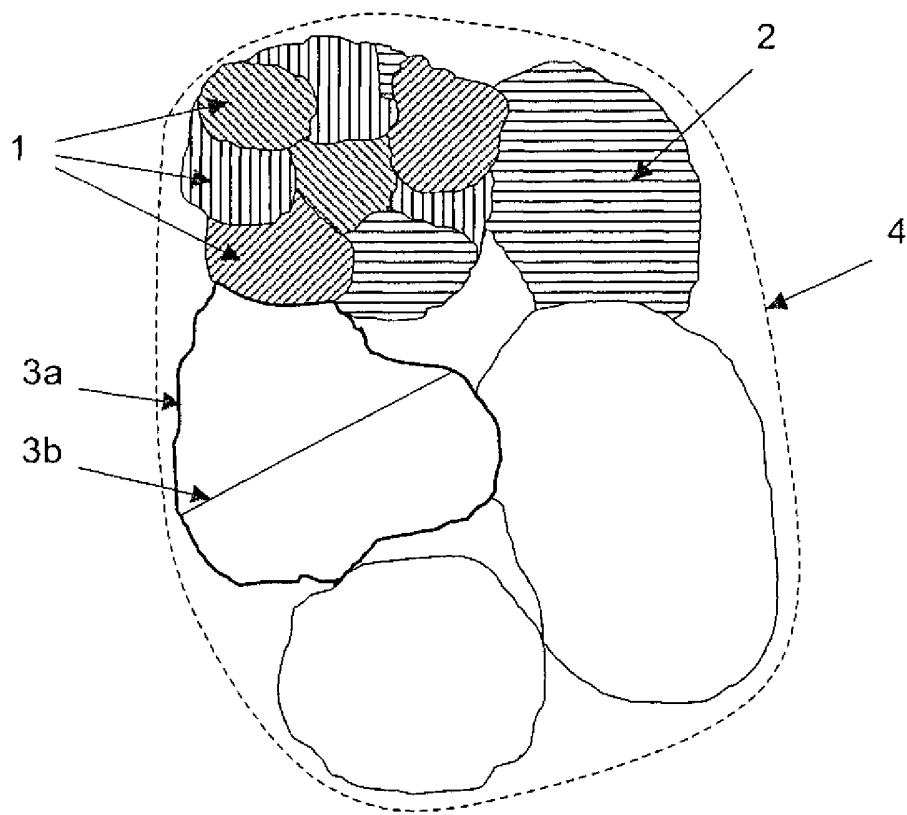
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenstoff-Ruß und/oder der Grafit mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 10 µm (FSSS), vorzugsweise von kleiner als 1 µm (FSSS), eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung(en), insbesondere das Oxid (die Oxide) des (der) zur Dotierung vorgesehenen Übergangsmetalle(s) mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 1 µm (FSSS) eingesetzt wird (werden).

Wien, am 26. April 2011

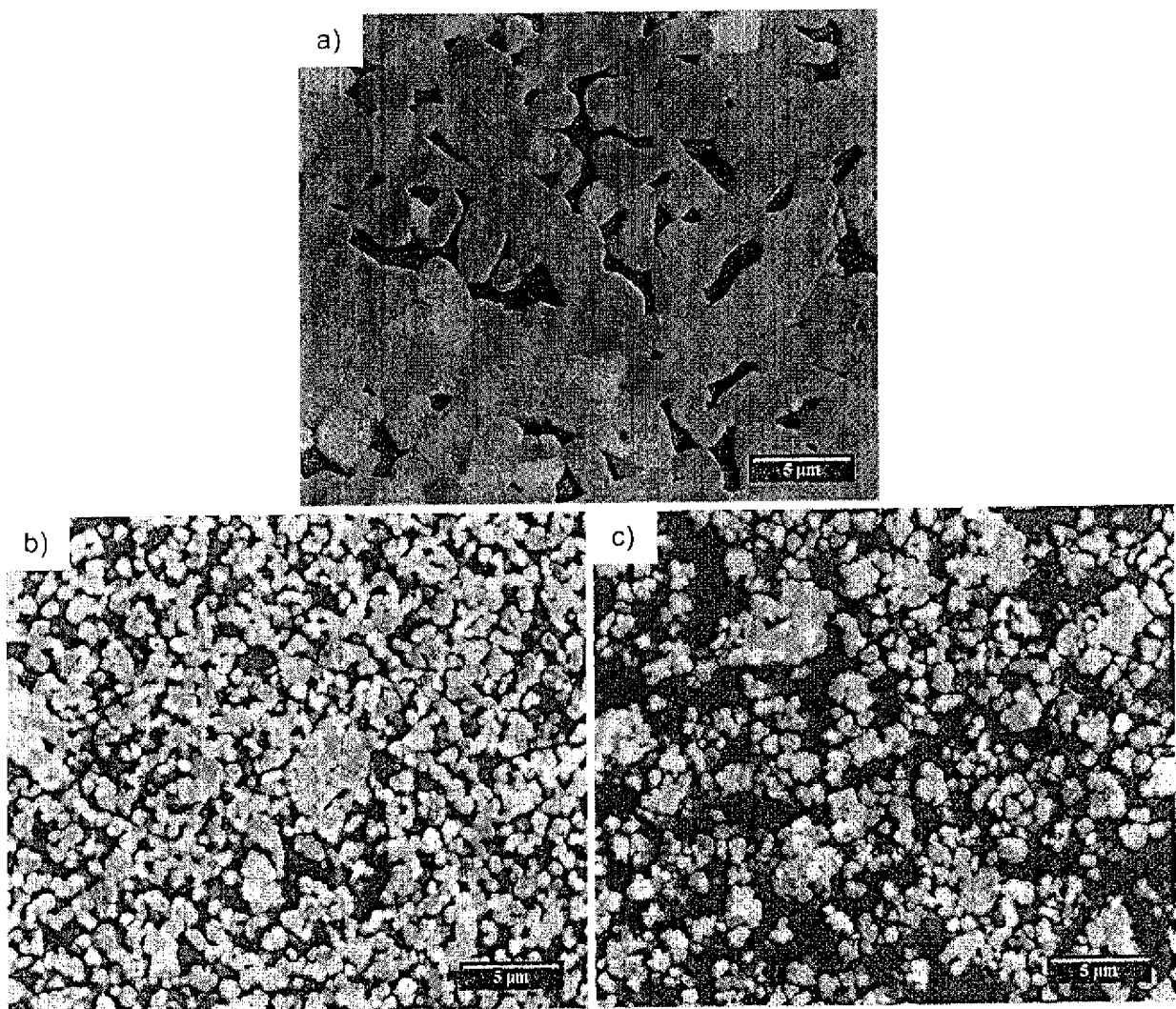
001:277

Fig. 1



001277

Fig.2



re: Österreichische Patentanmeldung A 584/2011
Wolfram Bergbau und Hütten AG

Patentansprüche:

1. Aus feinen bzw. feinsten Teilchen bestehendes, mit einem oder mehreren Übergangsmetall(en) dotiertes Carbid-Pulver auf Basis eines stöchiometrischen Wolframcarbids (Atomverhältnis von W : C = 1 : 1, Wolframmonocarbide, WC), wobei die Teilchen eine feine bzw. feinste Kristallitstruktur aufweisen, dadurch gekennzeichnet,

- dass es mit, vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 0,95 bis 3,43 µm, insbesondere von 0,95 bis 1,74 µm (FSSS), vorzugsweise im Bereich von 1,07 bis 1,47 µm (FSSS), aufweisenden Teilchen aus einem ein hexagonales Kristallsystem aufweisenden stöchiometrischen Wolframmonocarbide gebildet ist, welches mit mindestens einem Metall der 4. und/oder 5. und/oder 7. (ausgenommen Tc) Gruppe der Übergangsmetalle bzw. des 18-Gruppen-Periodensystems, und gegebenenfalls zusätzlich mit Chrom (Cr) und/oder Molybdän, (Mo) dotiert ist,

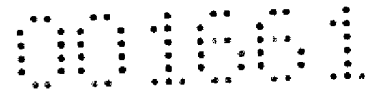
- wobei - dem jeweiligen Molprozent-Anteil des Übergangsmetalls bzw. der Summe der Übergangsmetalle entsprechend - einzelne Wolfram-Atome innerhalb des hexagonalen Kristallgitters des stöchiometrischen Wolframmonocarbids durch Atome zumindest eines der Metalle der eben genannten Übergangsmetall-Gruppen ersetzt sind.

2. Wolframcarbide-Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mit Teilchen eines wie dort angegebenen, dotierten hexagonalen Wolframmonocarbids der allgemeinen Formeln (W,Cr,Mo,Me)C, (W,Mo,Me)C, (W,Cr,Me)C, (Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re) gebildet ist.

3. Wolframcarbide-Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das dessen Teilchen bildende hexagonale dotierte Wolframmonocarbide, (W,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re], zu insgesamt 0,1 bis 3 Mol-%, jeweils bezogen auf WC mit einem der oder mit der jeweiligen Summe der dort genannten Übergangsmetalle dotiert ist.

4. Wolframcarbide-Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gitterparameter a und c des dotierten hexagonalen

NACHGEREICHT



stöchiometrischen Wolframcarbids, in dem die in den Ansprüchen 1 und 2 genannten Elemente gelöst vorliegen, im Bereich

Gitterparameter a: 2,902 bis 2,911 Å,

Gitterparameter c: 2,830 bis 2,843 Å,

insbesondere im Bereich

Gitterparameter a: 2,903 bis 2,910 Å,

Gitterparameter c: 2,832 bis 2,840 Å,

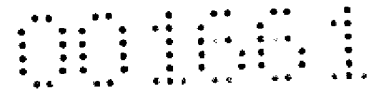
liegen.

5. Wolframcarbid-Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es bis zu 1 Gew% kubische Carbidphasen der Elemente der im Anspruch 1 genannten 4., 5., 6. und 7. Gruppe der Übergangsmetalle bzw. des 18-Gruppen-Periodensystems enthält.

6. Ausgangs-Wolframcarbid für das Wolframcarbid-Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das dessen Teilchen bildende dotierte Wolfram-Subcarbid, $(W, Cr, Mo, Me)_2C$, $(W, Mo, Me)_2C$, $(W, Cr, Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re], zu insgesamt 0,1 bis 3 Mol-%, jeweils bezogen auf WC (Wolframmonocarbide), mit zumindest einem der in Anspruch 1 genannten oder mit der jeweiligen Summe der dort genannten Übergangsmetalle, jeweils plus Chrom und/oder Molybdän dotiert ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines aus feinen bzw. feinsten Teilchen bestehenden, mit mindestens einem Übergangsmetall dotierten Wolframcarbid-Pulvers, wobei die Teilchen eine feine bzw. feinste Kristallitstruktur aufweisen, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

- dass - in einer ersten Stufe - ein Gemisch von Wolframmetall-Pulver mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Graphit und dem Pulver mindestens einer Verbindung, insbesondere eines Oxids, der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle 1 bis 20 Stunden, insbesondere 2 bis 5 Stunden, lang vermahlen und/oder vermischt und bei Temperaturen im Bereich von 1300 bis 1900 °C, vorzugsweise bei 1450 bis 1700 °C, in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, zu dem mit dem (den) jeweiligen Übergangsmetall(en) dotierten Wolframsubcarbid $(W, Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird,
- dass - in einer Zwischenstufe - das so erhaltene dotierte Wolframsubcarbid $(W, Me)_2C$ [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] gebrochen und/oder deagglomert wird, und



- dass - in einer zweiten Stufe - das erhaltene Pulver des dotierten Wolframsubcarbids $(W, Me)_2C$ [$Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re$] mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Grafit - vorzugsweise in einer für die Herstellung des dotierten Wolframmonocarbids stöchiometrisch nötigen Menge (Atomverhältnis $(W+Me) : C = 1 : 1$, mit $Me =$ zumindest eines der Metalle der oben genannten Übergangsmetallgruppen - 1 bis 20 Stunden, insbesondere 2 bis 5 Stunden, lang vermahlen und/oder vermischt und in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, bei, vorzugsweise einer, Temperatur innerhalb eines Bereiches von 1400 bis 2300 °C, insbesondere von 1500 bis 1950°C, zu dem mit dem (den) jeweiligen Übergangsmetall(en) dotierten stöchiometrischen Wolframmonocarbid $(W, Me)C$ [$Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re$] karburiert wird,
- wonach das so erhaltene dotierte Wolframmonocarbid $(W, Me)C$ [$Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re$] gebrochen und/oder gemahlen und/oder gesiebt wird.

8. Verfahren zur Herstellung eines aus feinen bzw. feinsten Teilchen bestehenden, mit einem Gemisch von Chrom und/oder Molybdän und mindestens einem der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle dotierten Wolframcarbide-Pulvers, wobei die Teilchen eine feine bzw. feinste Kristallitstruktur aufweisen, gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und 6, dadurch gekennzeichnet,

- dass - in einer ersten Stufe - ein Gemisch von Wolframmetall-Pulver mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Grafit und dem Pulvergemisch einer Verbindung, insbesondere eines Oxids, des Chroms und/oder Molybdäns mit mindestens einer Verbindung, insbesondere einem Oxid, eines der im Anspruch 1 genannten Übergangsmetalle 1 bis 20 h, insbesondere 2 bis 5 h, lang vermahlen und/oder vermischt und bei, vorzugsweise einer, Temperatur im Bereich von 1300 bis 1900 °C, insbesondere bei 1450 bis 1700 °C, in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, zu dem mit dem Gemisch von Chrom und/oder Molybdän und dem zumindest einen Übergangsmetall dotierten Wolframsubcarbid $(W, Cr, Mo, Me)_2C$, $(W, Cr, Me)_2C$, $(W, Mo, Me)_2C$ [$Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re$] karburiert wird,
- dass - in einer Zwischenstufe - das so erhaltene dotierte Wolframsubcarbid $(W, Cr, Mo, Me)_2C$, $(W, Cr, Me)_2C$, $(W, Mo, Me)_2C$ [$Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re$] gebrochen und/oder deagglomert wird, und
- dass - in einer zweiten Stufe - das erhaltene Pulver des dotierten Wolframsubcarbids $(W, Cr, Mo, Me)_2C$, $(W, Cr, Me)_2C$, $(W, Mo, Me)_2C$ [$Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re$] mit Kohlenstoff-Ruß und/oder Grafit - vorzugsweise in einer für die Herstellung des dotierten Wolframmonocarbids stöchiometrisch nötigen Menge (Atomverhältnis $(W+Me) : C = 1 : 1$, mit $Me =$ zumindest eines der Metalle der oben genannten Übergangsmetallgruppen plus

Chrom und/oder Molybdän - 1 bis 20 h, insbesondere 2 bis 5 h, lang vermahlen und/oder vermischt und in Anwesenheit eines Überschusses an Wasserstoff, vorzugsweise im Wasserstoffstrom, bei, vorzugsweise einer, Temperatur innerhalb eines Bereiches von 1400 bis 2300°C, insbesondere von 1500 bis 1950°C, zu dem mit dem (den) jeweiligen Übergangsmetall(en) dotierten stöchiometrischen Wolframmonocarbide (W,Cr,Mo,Me)C, (W,Cr,Me)C, (W,Mo,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] karburiert wird,
 - wonach das so erhaltene dotierte Wolframmonocarbide (W,Cr,Mo,Me)C, (W,Cr,Me)C, (W,Mo,Me)C [Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, Re] gebrochen und/oder gemahlen und/oder gesiebt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet,
 dass das Wolframmetall-Pulver mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich zwischen 0,5 und 10,0 µm (FSSS im Anlieferungszustand), vorzugsweise von 0,50 bis 1,00 µm (FSSS im Anlieferungszustand), eingesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
 dass der Kohlenstoff-Ruß und/oder der Grafit mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 10 µm (FSSS), vorzugsweise von kleiner als 1 µm (FSSS), eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet,
 dass die Verbindung(en), insbesondere das Oxid (die Oxide), des (der) zur Dotierung vorgesehenen Übergangsmetalle(s) mit einer mittleren Teilchengröße von kleiner als 1 µm (FSSS) eingesetzt wird (werden).

Wien, am 15. Februar 2012

NACHGEREICHT

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC: C01B 31/34 (2006.01); C22C 29/08 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C01B 31/34; C22C 29/08		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C01B, C22C		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI, EPODOC		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 26. April 2011 eingereichten Ansprüchen 1-11 erstellt.		
Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	WO 2009051888 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC) 23. April 2009 (23.04.2009) Ansprüche; Seite 3, [17] ; Seite 4 [21]	1
Datum der Beendigung der Recherche: 4. November 2011		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): PAMMINGER W.
¹ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmel- dungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmel- dungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		